

**ELECTROCHEMICAL GAS PURIFIER****Publication number:** JP2002524234T**Publication date:** 2002-08-06**Inventor:****Applicant:****Classification:**

**- international:** *B01D53/22; B01D53/32; C01B3/50; C01B3/56; H01M8/06; B01D53/22; B01D53/32; C01B3/00; H01M8/06; (IPC1-7): H01M8/06; B01D53/22; C01B3/56*

**- European:** B01D53/32E; C01B3/50; C01B3/50B; C01B3/50B2; H01M8/06C

**Application number:** JP20000568775T 19990819**Priority number(s):** US19980149608 19980908; WO1999US18876 19990819**Also published as:**

WO0014009 (A1)

EP1113983 (A1)

US6168705 (B1)

EP1113983 (A0)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP2002524234T

Abstract of corresponding document: **WO0014009**

The electrochemical gas purifier system consists of a cell module with accessory components mounted in a single framework. The module consists of a number of single cells each capable of purifying and ultimately producing hydrogen gas at pressures exceeding 2000 psi. The process comprises introducing a contaminated hydrogen stream to a cell comprising an anode and a cathode with an electrolyte membrane disposed therebetween. The hydrogen is oxidized on the anode to protons which electrochemically migrate across the membrane to the cathode where they recombine with electrons which have passed through an external power source. The contaminants exit the anode side of the cell while the purified hydrogen exits the cathode side of the cell.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-524234

(P2002-524234A)

(43) 公表日 平成14年8月6日 (2002.8.6)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

B 0 1 D 53/22

B 0 1 D 53/22

4 D 0 0 6

C 0 1 B 3/56

C 0 1 B 3/56

Z 4 G 0 4 0

// H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/06

G 4 G 1 4 0

5 H 0 2 7

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-568775(P2000-568775)

(86) (22) 出願日 平成11年8月19日 (1999.8.19)

(85) 翻訳文提出日 平成13年2月26日 (2001.2.26)

(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 1 8 8 7 6

(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 1 4 0 0 9

(87) 国際公開日 平成12年3月16日 (2000.3.16)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 1 4 9 , 6 0 8

(32) 優先日 平成10年9月8日 (1998.9.8)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 プロトン エネルギー システムズ, インク.

P R O T O N E N E R G Y S Y S T E M S , I N C .

アメリカ合衆国 コネチカット州 06067

ロッキー ヒル インウッド ロード 50

(72) 発明者 トレント エム. モルター

アメリカ合衆国 コネチカット州 06033

グラストンバリー ハーベスト レーン 114

(74) 代理人 弁理士 川和 高穂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学ガス清浄化装置

(57) 【要約】

単一フレームワークに搭載された付属部材を備えた電解槽モジュールからなる電気化学ガス清浄化装置。モジュールは、単一の多数の電解槽からなっており、各電解槽は、2000pslを超える圧力で、水素ガスを清浄し、最終的に水素ガスを生成することができる。その方法は、汚染された水素ガス流を、アノード、カソード、その間に配置された電解薄膜からなる電解槽に導入する。水素は、アノード上で酸化され、プロトンとなり、そして、プロトンは、電気化学的に薄膜中を移動してカソードに達し、そこで、外部電源を通る電子と再結合する。汚染因子は、電解槽のアノード側から排出され、清浄化された水素は電解槽のカソード側から排出される。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 水素流を清浄化するための、下記ステップからなる方法：

水素および少なくとも1つの汚染因子を有する汚染された水素ガス流を、アノード、カソードおよびそれらの間の電解薄膜を備えた電気化学電解槽のアノードに導いて、薄膜集合体を形成し；

薄膜集合体の操作条件下で水の電気分解を行わせる電解電圧よりも低い電圧を、前記薄膜集合体に印加し；

前記水素を前記アノード上で酸化して、プロトンを生成し；

前記プロトンを前記アノードから、前記薄膜を通して前記カソードに移動させ；

前記プロトンを再結合して再結合された水素流を生成し；そして、

前記薄膜集合体を通る前記電圧を逆方向に印加することによって、前記アノードから炭素成分を脱離させる。

【請求項2】 前記圧力が約1.5ボルト以下であることを特徴とする請求項1に記載の水素流清浄化方法。

【請求項3】 前記再結合された水素は、大気圧、および、供給圧力kの両者よりも大きい圧力を有していることを特徴とする、請求項1に記載の水素流清浄化方法。

【請求項4】 水素流を清浄化するための、下記ステップからなる方法：

水素および少なくとも1つの汚染因子を有する、汚染された水素ガス流を、アノード、カソードおよびそれらの間の電解薄膜を備えた電気化学電解槽のアノードに導いて、薄膜集合体を形成し；

薄膜集合体の操作条件下で水の電気分解を行わせる電解電圧よりも低い電圧を、前記薄膜集合体に印加し；

前記水素を前記アノード上で酸化して、プロトンを生成し；

前記プロトンを前記アノードから、前記薄膜を通して前記カソードに移動させ；

前記プロトンを再結合して再結合された水素流を生成し；

前記電気化学電解槽から前記汚染された流を、放出流として除去し；

前記放出流を、第2アノード、第2カソードおよびそれらの間の第2電解薄膜を備えた第2電気化学電解槽の第2アノードに導いて、第2薄膜集合体を形成し；

前記第2アノード上において前記放出流における水素を酸化して、第2プロトンを生成し；

前記第2プロトンを、前記アノードから前記第2薄膜集合体を通して前記第2カソードに移動させ；そして、

前記第2プロトンを再結合して追加の水素を生成する。

【請求項5】 前記第1電気化学電解槽および前記第2電気化学電解槽は2極電解槽スタックを形成することを特徴とする、請求項4に記載の水素流清浄化方法。

【請求項6】 前記第1電気化学電解槽および前記第2電気化学電解槽は、異なった電気密度で作動されることを特徴とする、請求項4に記載の水素流清浄化方法。

【請求項7】 前記電圧が約1.5ボルト以下であることを特徴とする請求項4に記載の水素流清浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【技術分野】

本発明は、水素清浄化システムおよび方法に関し、特に、電気化学水素清浄化装置およびシステムに関する。

## 【0002】

## 【背景技術】

水素の製造は、典型的に、メタン、天然ガス、メタノール、または、ガソリン等の炭化水素燃料の改質からなっている。ある製造方法においては、炭化水素燃料が触媒床に注入され、炭化水素が分解されて水素ガスおよび二酸化炭素および一酸化炭素等の炭素含有ガスを生成するまで、蒸気または他の手段によって加熱される。生成された水素は、過剰の燃料ガスまたは蒸気と共に、これらガス副生成物から分離されなければならない。この分離には、典型的に、圧力スイング吸収、温度スイング吸収、透過選択(permeoselective)薄膜または極低温分離が適用される。

## 【0003】

生成された水素は、プロセス流体、反応体として、または、その特別の低分子重量の特性のために、異なった適用が可能である。これらの多くの適用において、加熱、石油精錬、または、食物処理、水素流における微量の残留炭素含有ガスまたは蒸気は、ほとんど問題を生じない。他の適用、即ち、マイクロエレクトロニクスウエハーを減少すること、研究分析におけるキャリアガスとして機能すること、そして、燃料電池の燃料として使用するときには、汚染因子を含有する炭素の存在によって、プロセスまたはシステムに対して致命的な影響をもたらすので、水素の清浄化は極めて重要である。

## 【0004】

上述した適用においては、水素は、典型的に、パラジウム薄膜中を通して清浄化される。水素流の最終の清浄ステップである、上述した処理は、装置およびプロセス費用が高く、非常にコストが高い。

当業界では、各種システムにおいて適用することができる、簡素で、効率的な

水素清浄化方法が望まれている。

#### 【0005】

##### 【発明の開示】

この発明の主題は、電気化学装置であり、プロトン交換薄膜を使用して、一酸化炭素および二酸化炭素等の汚染物から水素を分離する。この発明の水素清浄方法は、汚染された水素ガス流を、電気化学電解槽のアノードに導き；水電気分解を生じさせる電圧よりも低い電圧を、薄膜集合体（アノード／薄膜／カソード）に印加し；水素流の水素をアノード上で酸化して、プロトンを生成し；プロトンのアノードから、薄膜を通してカソードに移動させ；そして、プロトンを再結合して、実質的に純水の水素ガスを生成する。

この発明の上述した特徴、他の特徴および利点を、下記説明によって、当業者は判断し、理解できる。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

図1に示すように、電気化学水素清浄化装置101は、アノード103、カソード107、それらの間に配置されるプロトン交換薄膜108、および、正末端がアノードにそして負末端がカソードに接続された電源106を備えている。この装置は、従来の電気化学電解槽または2極電気化学電解槽と同様に配置される。作動時には、汚染された水素流102が、アノード103に導かれ、そこでは、約1.5ボルト以下の電圧が水素を酸化して、プロトン105を生成し、プロトンは薄膜108を通してカソード107に移動し、一方で、電子が電源106を通過する。カソード107では、プロトン105および電子が水素109を再生し、そして、水素は、高純度の水素ガスとして清浄化装置101から取り出される。一方で、汚染因子104は清浄化装置101から取り出され、または、次の処理へと移される。次の処理には、分子ふるい、熱処理、凝縮、熱薄膜、乾燥剤、ポーラ板、その他の従来の手段を使用して、水素流から水を除去することが含まれる。

#### 【0007】

薄膜は、プロトンのアノードからカソードに移送することができる従来の材料

であればよく、好ましくは、プロトンのイオン移動を向上させる高い水濃度、即ち、約25容積%水以上である。薄膜は、それに限定されないが、プロトン交換薄膜を含む。プロトン交換薄膜としては、例えば、ペルフルオロイオノマー、または、スチレン、フルオロスチレン、スチレンジビニルベンゼン構造を含む他のイオノマー等があり、更に、高い電気化学ポンピング効果によって好まれる化学的に結合されたスルホン酸基を有するものを伴っている。

#### 【0008】

薄膜は、付加的に、通常の作動条件下で汚染因子が薄膜の一方の側から他方の側に漏れないように十分な厚さを有するべきである。典型的には、薄膜の厚さは200ミル以下で、圧力差約400 p s i 以下の作動条件に対して、約7~10ミルの厚さが好ましく、より大きな圧力では、約7ミル超の厚さの薄膜が好ましい。

#### 【0009】

薄膜108のそれぞれの側には電極、アノード103およびカソード107が配置され、それぞれ、水素の酸化および再結合を行うことができ、そして、所望のレベルの触媒活性を行うに十分な厚さを有している。電極としては、これに限定されないが、プラチナ、パラジウム、ルテニウム、クロム、イリジウム、ロジウム、および、それらの合金等の細かく分割された貴金属塩基電極があり、典型的には、約1ミル未満の厚さを有している。

#### 【0010】

図2に概略示すように、水25と共に、電気化学水素清浄化装置、液体または着たい炭化水素燃料22を使用する燃料電池システム20は、リフォーマ（再生装置）24において、水素ガスおよび炭素塩基副生成物に転換する。汚染された水素ガス流102は、清浄化装置101内に入り、そこで、炭素汚染因子、例えば、二酸化炭素、一酸化炭素が水素流から除去され、そして、必要により、水素流の圧力が高められる。炭素汚染因子流104は、清浄化装置101から排出される一方で、清浄され、圧力が高められた水素ガス109は、酸化剤26通常空気と共に燃料電池スタック28に入る。燃料電池スタック28内では、制御された水素および酸素の再結合が行われて、電力29を生成する。清浄システム10

1の利点は、燃料電池28において使用される清浄された水素ガス109は、維持のための要求を少なくしつつ、作動性および信頼性を高めることにある。

#### 【0011】

図3には、薄膜108、アノード103およびカソード107を有する燃料処理モジュール30の概要が示されている。スクリーンパッケージ32、35、37が、アノード103と別のプレート34との間、カソード107と別のプレート36との間、別のプレート36と別のプレート38との間に、それぞれ、挟まれている。スクリーン32、35は、アノード103およびカソード107から電流を収集し、スクリーン37は、冷却水の流体分配装置として機能している。

#### 【0012】

効果的に水素流102を清浄するための重要な要素として、アノード／薄膜／カソード集合体に印加される電圧、汚染された水素流102の流速、および、水素がアノード上に滞留する時間が含まれる。作動時には、電源106によって、アノード／薄膜／カソード集合体に十分な電流が印加されて、水素を酸化し、プロトンを生成し、一方で、薄膜内に含まれている水を水素および酸素に分解することはない。水が分解されると、薄膜の脱水を生じ、さらには作動しなくなる。

#### 【0013】

典型的には、標準の作動条件下では、約1.5ボルト以下の電圧が集合体に印加される。約0.2～0.8ボルトが好ましい。異なる条件下では、水の電気分解を起こす温度は変化することは、当業者は理解できる。例えば、約1気圧、25℃で作動する電解槽に対しては、約1.48ボルトを超える電圧は、水の電気分解を生じさせ、より高い圧力では、水の電気分解を生じさせるためには、より高い電圧が必要になる。

#### 【0014】

汚染された水素流の速度は、アノード102上での十分な滞留時間を得て、水素入口流102における水素の大部分を酸化するために、十分遅いことが必要である。好ましくは、約85%以上の水素が酸化され、特に、95%以上の水素の酸化がより好ましい。典型的には、水素の流入速度(cc/min)は、電解槽を流れる全アンペアの7.52倍以上である。例えば、1スクウェアフット(f



$t^2$ ) の活性領域を有する電解槽は、1000アンペアの電流を流すとき、7520cc/minの水素を除去することができる。60%水素の入口燃料流では、装置は、合計12533cc/minのガス流を処理することができる。滞留時間は、電解槽を流れる全アンペア数、入口流における酸素の濃度、全ガス流速の関数である。1000アンペアの電流が流れる1ft<sup>2</sup>の電解槽に対しては、滞留時間は、合計水素流速7520cc/minに対して0.25分以上である必要がある。

#### 【0015】

改質された炭化水素燃料によって作動するプロトン交換薄膜燃料電池の場合において、一酸化炭素のような炭素を微量含有する汚染因子は、アノード上に吸着され、電解槽の活性領域を覆ってしまう。類似のメカニズムが電気化学ガス清浄化装置に生じて、最終的に、清浄を不十分または不可能にする。従って、約1分以下の短時間、好ましくは約10秒から約40秒の間、周期的に電流を逆流させると、付着した汚染因子を脱離させて、清浄な電極表面が得られる。

#### 【0016】

実質的に完全な水素の再生が重要な場合、例えば、宇宙空間への適用、非水素成分例えば一酸化炭素、二酸化炭素等の清浄が重要な場合には、電解槽が直列に配置された多重槽の清浄化装置を適用してもよい。この装置によると、減少された水素成分によって、電解槽の薄膜を通して水素イオンを移動させるのを容易にするために、前述した電解槽よりも低い電流密度で、電解槽を作動することが好ましい。例えば、100%水素を再生するために、それぞれの電解槽が、流速138000cc/minの60%水素流、活性領域1ft<sup>2</sup>からなる2つの電解槽を、第1の電解槽を1000アンペア/cm<sup>2</sup>の電流密度、第2の電解槽を100アンペア/cm<sup>2</sup>の電流密度で作動させることができる。この装置によると、第1の電解槽において91%の水素を再生し、第2の電解槽においてほとんど残りの全ての水素を再生し、その結果、約100%の水素を再生することができる。

#### 【0017】

この発明の清浄化装置は、簡素化され、効率的で、低コストの清浄であり、必

要により、商用の圧力水素に使用できる。このシステムによると、(1)炭素含有ガスから水素を分離することによって(例えば、99.9999%の)純度の高い水素を生産することができ、(2)清浄化装置に印加される電流を調節することによって、制御された水素のアウトプットを可能にして、規制水素流の消費を可能にし(これは典型的な自動車燃料電池への適用のタイプであってロード(需要)要求に対して水素流速が規制される)、(3)所望の圧力で水素ガスを発生することができ、そして、(4)電気化学システム、特に、プロトン交換薄膜電解槽の通常環境およびハードウェアを使用することができる。

#### 【0018】

好ましい実施態様を開示し、記述してきたが、この発明の範囲から逸脱することなく、これらに対して各種改良および置換が可能である。従って、この発明は説明のために記述されたものであって、制限のためではないことを、理解されるべきである。

#### 【0019】

##### 【図面の簡単な説明】

図は例示目的のためであり、制限のためではない。図において、類似の部材は同一符号番号で示す。

##### 【図1】

図1は、この発明の電気化学水素清浄化装置の概略図である。

##### 【図2】

図2は、この発明の電気化学水素清浄化装置を使用する燃料電池システムのブロック図である。

##### 【図3】

図3は、この発明の電気化学水素清浄化装置の断面図である。

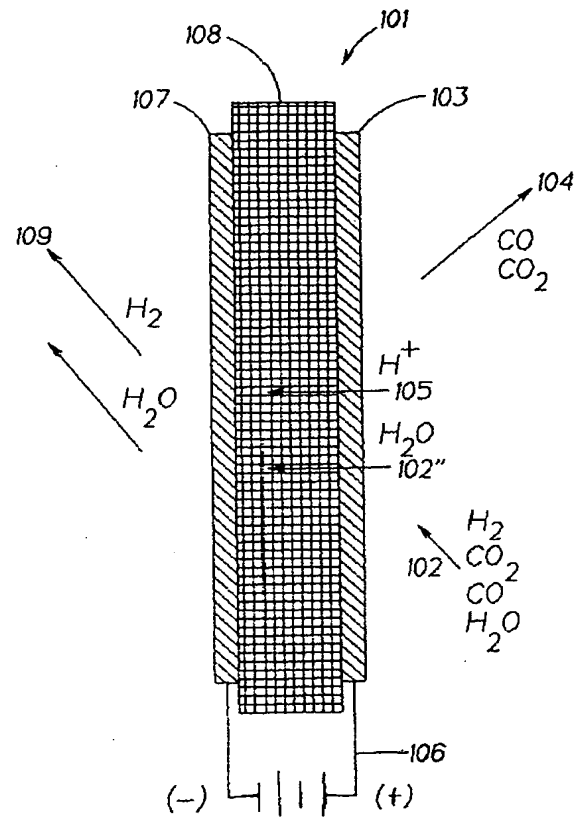
##### 【符号の説明】

- 20. 燃料電池システム
- 22. 炭化水素燃料
- 24. リフォーマ
- 25. 水

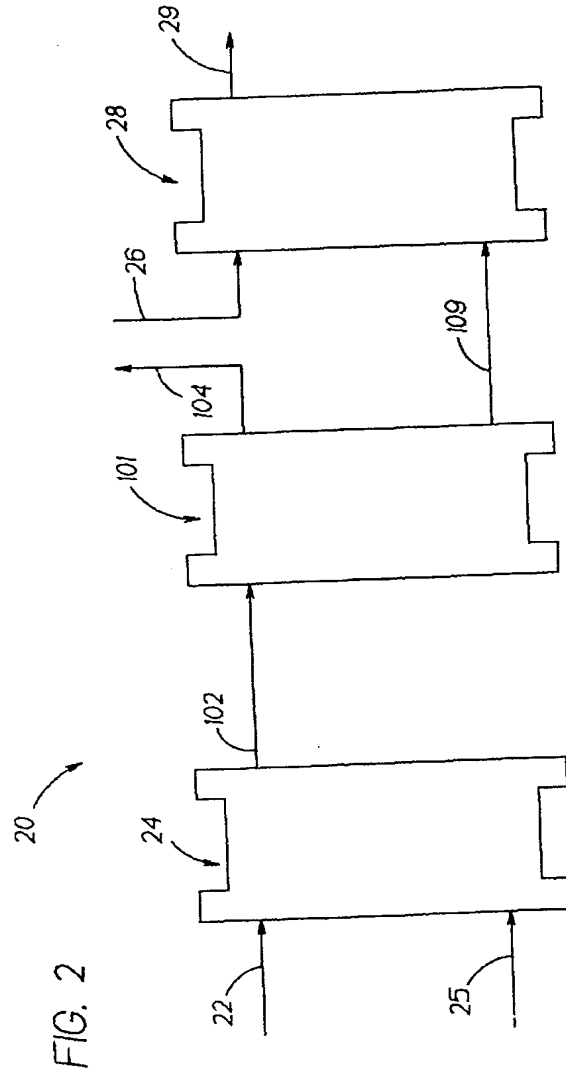
- 28. 燃料電池スタック
- 30. 燃料処理モジュール
- 32. スクリーンパッケージ
- 34. 別のプレート
- 35. スクリーンパッケージ
- 36. 別のプレート
- 38. 別のプレート
- 101. 清浄システム
- 102. 汚染された水素ガス流
- 103. アノード
- 105. プロトン
- 106. 電源
- 107. カソード
- 108. プロトン交換薄膜

【図1】

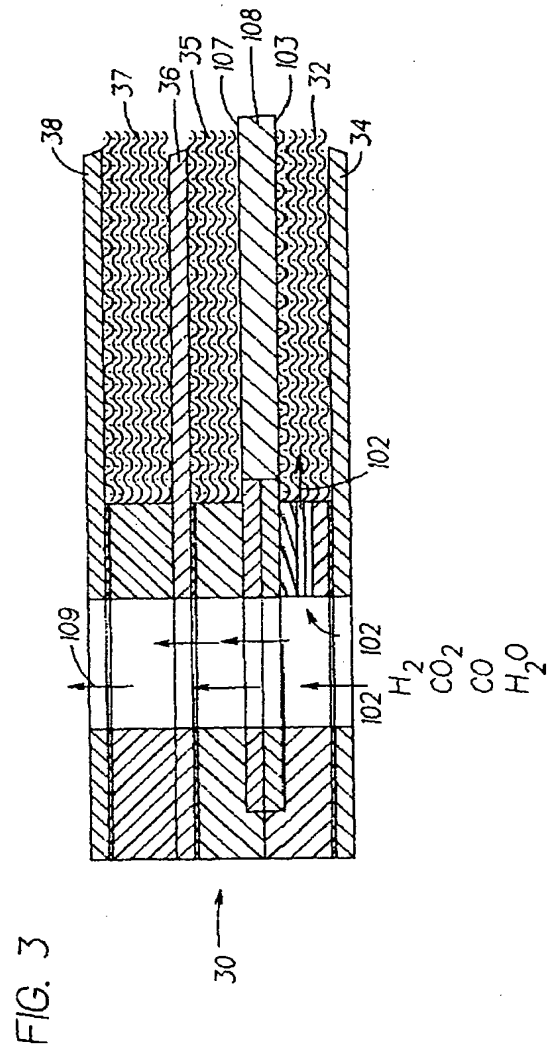
FIG. 1



【図2】



【図3】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 99/18876		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C01B3/50 H01M8/06 B01D53/32		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C01B H01M B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.	
E	WO 99 46032 A (HYDROGEN BURNER TECHN INC) 16 September 1999 (1999-09-16) page 4, line 26 -page 5, line 4; figures 1,2,5 page 13, line 17 - line 31 page 17, line 20 -page 20, line 14 ---	1-3,9,10
X	GB 2 268 322 A (ROLLS ROYCE & ASS) 5 January 1994 (1994-01-05) page 6, line 20 -page 9, line 17 page 13, line 14 - line 23; figures 1,2 ---	1-3,9,10
X	DE 196 15 562 C (ZENTRUM FUER SONNENENERGIE UND) 9 October 1997 (1997-10-09) the whole document ---	1-3,9,10
--/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 9 December 1999	Date of mailing of the international search report 16/12/1999	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentplan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Siebel, E	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No  
PCT/US 99/18876

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 620 914 A (ABENS SANDORS G ET AL) 4 November 1986 (1986-11-04) column 2, line 39 -column 3, line 8 column 3, line 36 -column 4, line 47 column 6, line 20 - line 33; figures 1-3,5 ---	1-3,5,9, 10
X	EP 0 389 263 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 26 September 1990 (1990-09-26) page 3, line 15 - line 57; claims 1-4; figures 1-4 ---	1,2
A	US 3 401 099 A (MCEVOY JAMES E) 10 September 1968 (1968-09-10) the whole document -----	1-3,5,9, 10



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 99/18876

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9946032 A	16-09-1999	NONE	
GB 2268322 A	05-01-1994	US 5527632 A	18-06-1996
DE 19615562 C	09-10-1997	WO 9740542 A EP 0958629 A	30-10-1997 24-11-1999
US 4620914 A	04-11-1986	CA 1287323 A DK 312886 A EP 0208230 A JP 1492960 C JP 62007886 A JP 63041993 B	06-08-1991 03-01-1987 14-01-1987 20-04-1989 14-01-1987 19-08-1988
EP 0389263 A	26-09-1990	US 4950371 A DE 69002359 T ES 2044430 T JP 3177591 A	21-08-1990 11-11-1993 01-01-1994 01-08-1991
US 3401099 A	10-09-1968	NONE	

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ウィリアム エフ. スミス

アメリカ合衆国 コネチカット州 06078

ウエスト サッフィールド ハラデイ

アヴェニュー 478

Fターム(参考) 4D006 GA41 HA41 JA02A JA42B

JA42C JA68B KE02Q KE17Q

KE17R KE28Q MA13 MA31

MC24 MC28 MC74 PA01 PB18

PB66 PC80

4G040 FA02 FB04 FC01 FC06 FE01

4G140 FA02 FB04 FC01 FC06 FE01

5H027 BA01 BA16